

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 07288

(54) Procédé pour séparer les gaz rares de fission xénon et krypton, des gaz de rejet d'installations nucléaires et système de colonne pour l'exécuter.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). B 01 D 53/34, 53/18; C 01 B 23/00; G 21 C 19/42; G 21 F 9/02.

(22) Date de dépôt 10 avril 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : RFA, 21 octobre 1980, n° P 30 39 604.4.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 16 du 23-4-1982.

(71) Déposant : Société dite : KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH, résidant en RFA.

(72) Invention de : Edmund Heinrich, Reinhold Hüfner et Friedhelm Weirich.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Bert, de Keravenant et Herrburger,
115, bd Haussmann, 75008 Paris.

L'invention concerne un procédé pour séparer des gaz rares de fission xénon et krypton, des gaz de rejet d'installations nucléaires, en particulier des gaz de décomposition d'une installation de retraitement de matière combustible nucléaire et/ou de matière fissile irradiées, dans lequel les gaz de rejet préalablement épurés, largement ou presque complètement débarrassés des impuretés, notamment des aérosols, NO_x , CO_2 , vapeur d'eau, iode, Ru O_4 , et ne contenant plus principalement que du Xe, Kr, N_2O , O_2 , N_2 ainsi que de faibles quantités (de l'ordre de quelques ppm) de CO_2 , ces gaz de rejet devant être: a) mis en contact, à contre-courant, avec du difluorodichloro-méthane (Cl_2CF_2) (R 12) jouant le rôle d'agent d'absorption, au moyen de quoi le Xe, Kr, N_2O et CO_2 sont absorbés, ainsi que de faibles quantités de O_2 et N_2 sont co-absorbées, et ainsi éliminées des gaz de rejet, b) le fluide d'absorption est chauffé à la température d'ébullition du Cl_2CF_2 , afin d'effectuer la désorption des gaz absorbés, et une partie du liquide d'absorption s'évapore à cette occasion, les gaz rares de fission étant entraînés avec lui, c) les gaz rares de fission sont séparés des vapeurs de l'agent d'absorption par condensation de ce dernier, et d) le Cl_2CF_2 débarrassé des composants gazeux absorbés, et condensé à nouveau, est recyclé et réutilisé.

L'invention concerne en outre un système de colonnes pour la mise en oeuvre d'un procédé pour séparer des gaz rares de fission xénon et krypton, des gaz de rejet d'installations de l'industrie nucléaire, comportant trois sections de colonne (section supérieure, moyenne et inférieure), munies chacune de garnitures permettant l'échange de matière dans la zone d'échange, (par exemple plateaux, remplissage, etc..), comportant aussi un évaporateur d'agent d'absorption, un dispositif de refroidissement placé en amont du système de colonnes, et des organes pour la recirculation de l'agent d'absorption.

Pour séparer des gaz rares de fission des gaz de décomposition provenant des installations de retraitement, on a proposé des procédés cryogéniques, ou des procédés par adsorption ou absorption. L'inconvénient du procédé cryogénique est qu'il fonctionne sous pression, qu'il s'accumule des quantités élevées de krypton de fission, et qu'une épuration préalable complexe et coûteuse des gaz de rejet est nécessaire.

Ceci diminue la sécurité et les possibilités d'exploitation des installations cryogéniques. Les procédés par adsorption fonctionnent de manière discontinue et nécessitent, pour une faible accumulation en Kr, un actionnement extrêmement fréquent de
5 soupapes susceptibles de pannes.

La mise au point d'un procédé par absorption pour la séparation de gaz rares de fission, à l'échelle industrielle n'a été effectuée, qu'à Oak Ridge, USA. Le procédé utilise un agent d'absorption connu sous la dési-
10 gnation de R-12 et il est décrit en détail dans le document allemand OS 28 31 564.

Le procédé sépare ensemble le Xe et le Kr. Comme la quantité de xénon de fission est quelque dix fois supérieure à la quantité de crypton de fission, si l'on
15 veut atteindre un volume de stockage définitif suffisamment faible du point de vue économique (et pour une éventuelle exploitation commerciale du xénon de fission déjà inactif), le Xe doit être séparé dans une autre étape du procédé.

Il est prévu dans le procédé une
20 pression de travail allant jusqu'à 30 bars.

Des quantités importantes d'impuretés sont entraînées. Celles-ci sont éliminées ensuite de l'agent d'absorption R-12, par rectification.

En raison des pressions de travail
25 élevées, les températures de service les plus basses descendent jusqu'à $> - 80^{\circ} \text{C}$.

Le Kr s'accumule en un point déterminé de la colonne et il en est soutiré de manière discontinue.

Ce procédé présente, quand on sépare
30 du krypton de fission des gaz de décomposition d'installations de retraitement, les inconvénients suivants :

Le travail sous pression représente, spécialement dans le domaine de l'industrie nucléaire, un grand risque pour la sécurité, car en cas de fuite, le contenu
35 accumulé radioactif peut être libéré. Pour limiter les risques, il faut prendre des précautions supplémentaires coûteuses. De plus, il est nécessaire de disposer d'un compresseur des gaz de rejet.

Pour séparer le Xe du Kr, la sépara-
40 tion par congélation du Xe s'effectue en chutes froides. Ce

procédé présente l'inconvénient de la discontinuité et d'une contamination élevée du Xe séparé par congélation, par du krypton de fission radioactif, de sorte qu'il devient nécessaire de prévoir des étapes d'épuration subséquentes, que l'on doit
5 effectuer en prenant des mesures de protection coûteuses et complexes contre les radiations. Il est extrêmement compliqué d'éliminer à nouveau les impuretés une fois entraînées, à partir de l'agent d'absorption, par exemple au moyen d'une rectification intégrée au procédé, comme de les séparer préalablement par congélation. Le fait que le laveur de gaz fonctionne
10 à une température plus élevée que celle qui est nécessaire facilite le refroidissement ce qui est toutefois plus que compensé par la diminution de la sélectivité de séparation qui s'en suit, l'accroissement du risque de corrosion et le coût
15 de la récupération, du R-12 qui s'évapore des gaz de rejet épurés. De plus, par suite d'une température d'absorption plus élevée, l'écoulement de circulation et par suite la consommation d'énergie lors de la séparation, sont accrus. Le point de la colonne où ont lieu l'accumulation et le soutirage de Kr
20 dépend des conditions de fonctionnement, comme par exemple la quantité des gaz de rejet, et doit être maintenu au point de prélèvement, quand les paramètres de fonctionnement varient, par des dispositifs de mesure, de commande et de régulation supplémentaires peu fiables. Si le prélèvement est discontinu,
25 il s'accumule, entre les prélèvements, une quantité plus élevée de produits qu'en cas de prélèvement continu. Cette accumulation est faible mais cependant elle augmente la décomposition radiolytique du R-12, proportionnelle à l'accumulation de Kr, or les produits de cette décomposition peuvent être corrosifs,
30 ainsi que la quantité d'activité libérée en cas d'accident.

L'invention s'est fixé comme objectif de proposer un procédé, et un dispositif pour la mise en oeuvre de ce procédé, qui permettent, sans l'emploi d'une surpression, en continu et dans une même suite d'opérations, de séparer
35 des gaz de rejet d'installations nucléaires, les gaz rares de fission xénon et krypton et les autres impuretés comme N_2O et $^{14}CO_2$, de séparer Xe de Kr, et d'obtenir Kr sous forme pratiquement pure. Le procédé ne devra pas comporter une accumulation importante de Kr, qui pourrait entraîner, en cas d'incident,
40 une irradiation du personnel de service et/ou de l'environnement.

Le procédé devra permettre, par rapport à l'état actuel de la technique, une diminution du coût de l'épuration préalable et devra être en particulier compatible avec O_2 . Il devrait en outre permettre de faire l'économie de mesures de sécurité
5 supplémentaires, qui sont nécessaires dans les procédés connus fonctionnant sous pression. Cela permet de réduire les dépenses de mesure, de commande et de régulation.

A cet effet l'invention propose que Xe et Kr sont absorbés à la pression normale ou à une pression
10 inférieure à celle-ci, jusqu'à une limite inférieure qui puisse être réalisée par des moyens simples et de façon techniquement valable, et à une température correspondant au point d'ébullition sous la pression de fonctionnement, et sont obtenus séparés l'une de l'autre ainsi que de nouveau désorbés.

Un développement avantageux de l'invention se caractérise en ce que les gaz de rejet préalablement
15 épurés, sont refroidis dans un refroidisseur à une température inférieure à la température de fonctionnement la plus basse dans l'étape suivante d'absorption à contre-courant, mais
20 cependant supérieure à la température de liquéfaction du N_2O . Le gaz de rejet refroidi est introduit comme gaz d'alimentation, en continu, dans une première colonne d'absorption divisée en trois sections et ce en un point situé dans la partie inférieure de la section supérieure, et il est conduit à contre-courant avec
25 l'agent d'absorption s'écoulant du haut vers le bas sous l'effet de la gravité seule, le Xe, N_2O et CO_2 étant à cette occasion absorbés, le Kr, N_2 et O_2 étant coabsorbés, et transportés avec le R-12 dans la section moyenne.

Le R-12 chargé, pénétrant dans la section moyenne est chauffé
30 au point d'ébullition, ou presque, du R-12, et il n'est d'abord transformé en vapeur qu'une proportion de liquide pouvant produire dans la colonne un rapport d'écoulement volumique vapeur/liquide qui soit supérieur au coefficient de partage Kr (gaz) sur Kr (liquide) en Mol/l sur Mol.l, et qui soit inférieur au
35 coefficient de répartition Xe (gaz) sur Xe (liquide) en mol/l sur mol/l, les gaz coabsorbés Kr, N_2 , O_2 étant reconduits (strippés ou enlevés) avec la vapeur de R-12, dans la section supérieure et ainsi dans le gaz d'alimentation, le Kr, N_2 et O_2 étant, pendant la condensation produit par le refroidissement
40 des vapeurs de R-12, désorbés et séparés de cet agent d'absorp-

tion,

Les quantités désorbées de Kr, N_2 et O_2 , avec le gaz d'alimentation débarrassé du Xe, N_2O et CO_2 , sont conduites par la tête de la colonne d'absorption dans une seconde colonne d'absorption, également divisée en trois sections, et plus précisément en un point situé dans la partie inférieure de la section supérieure, après refroidissement dans un refroidisseur à une température qui correspond à celle du refroidisseur ou lui est inférieure, et sont amenées à contre-courant dans le R-12 se trouvant à la même température, le Kr et de faibles quantités de N_2 et O_2 étant de nouveau absorbés.

Le R-12, encore chargé des seuls Xe, N_2O et CO_2 , traversant la section moyenne de la première colonne d'absorption, par un siphon est conduit dans la section inférieure séparée, côté gaz, de la section moyenne, au moyen d'un apport de chaleur supplémentaire, une proportion de liquide pouvant produire dans la colonne un rapport d'écoulement en volume vapeur/liquide supérieur au coefficient de répartition du Xe (gaz) au Xe (liquide), du N_2O (gaz) au N_2O (liquide) et du CO_2 (gaz) au CO_2 (liquide), toujours en mol/l sur mol/l, jusqu'à une valeur qui soit valable du point de vue énergétique, est transformée en vapeur ; les gaz absorbés Xe, N_2O et CO_2 sont amenés avec la vapeur de R-12, sans accumulation, dans la partie supérieure de la section inférieure, la vapeur de R 12 y est condensée par refroidissement, le Xe, N_2O et CO_2 étant désorbés de l'agent d'absorption et séparés, et finalement soutirés en continu, en tête de la section inférieure de la colonne.

Le R 12 chargé pénétrant dans la section moyenne de la deuxième colonne d'absorption, est chauffé à la température d'ébullition ou presque, et l'on transforme en vapeur une proportion de liquide pouvant produire dans la colonne un rapport d'écoulement en volume vapeur/liquide supérieur au coefficient de répartition Kr (gaz) sur Kr (liquide), en mol/l sur mol/l, et inférieur au coefficient de répartition O_2 (gaz) à O_2 (liquide) en mol:1 sur mol/1, pratiquement toute la quantité de N_2 et O_2 étant reconduite dans la section supérieure et ainsi dans le gaz de rejet épuré, et on désorbe pendant la condensation obtenue par refroidissement des vapeurs de R 12, N_2 et O_2 et les sépare de l'agent d'absorption pour les évacuer enfin avec le gaz de rejet épuré,

Le R 12 qui n'est plus chargé que de Kr, et qui s'écoule par la section moyenne, est introduit, par un siphon, dans la section inférieure, séparée de la section moyenne du côté des gaz, de la deuxième colonne d'absorption, par apport supplémentaire de
5 chaleur, on transforme en vapeur une proportion de liquide pouvant produire dans la colonne un rapport d'écoulement en volume vapeur/liquide supérieur au coefficient de répartition Kr (gaz) sur Kr (liquide) en mol/l sur mol/l, jusqu'à une valeur acceptable du point de vue énergétique ; le Kr est amené avec la
10 vapeur de R 12, sans accumulation, dans la partie supérieure de la section inférieure où il est désorbé et séparé de l'agent d'absorption pendant la condensation obtenue par refroidissement des vapeurs de R 12, et enfin on le prélève en tête de la section inférieure de la colonne, en continu sous forme pure.

15 Le gaz de rejet préalablement épuré, qui présente une température comprise environ entre - 30° C et - 60° C environ, est refroidi dans un refroidisseur en fonction de la concentration du N₂O, qui est à considérer comme composant critique, à une température d'environ - 90° C (pour des concentrations relativement élevées en N₂O) à environ - 125° C (pour
20 100 m³ de gaz de rejet/t d'uranium dans UO₂, avec une solution de HNO₃ demi-concentré). Le R 12 passe chaque fois de l'extrémité inférieure de la section inférieure des colonnes d'absorption à leur tête, en traversant un échangeur thermique.

25 Le R 12 chargé est toujours soutiré de la partie inférieure de la section supérieure des colonnes et amené en passant par un échangeur thermique, au moyen d'une conduite de R 12, de nouveau, à la section moyenne.

Pour la mise en oeuvre de ce type de
30 procédé, l'invention propose un système de colonnes comportant trois sections de colonne (section supérieure, moyenne et inférieure), munies chacune de garnitures permettant l'échange de matière dans la zone d'échange (par exemple plateaux, remplissage, etc.) comportant aussi un évaporateur d'agent
35 d'absorption, un dispositif de refroidissement placé en amont du système de colonnes, et des organes pour la recirculation de l'agent d'absorption, et continue par une première colonne d'absorption connectée par la tête au moyen d'une conduite de gaz avec une seconde colonne d'absorption conçue essentiellement de la même façon, un dispositif de refroidissement
40

étant intercalé entre elles. Les colonnes d'absorption sont réalisées chacune avec une séparation au point de vue des gaz, au passage de la section moyenne à la section inférieure, et munies chacune d'un siphon permettant l'écoulement des fluides liquides. On dispose chaque fois, entre la partie inférieure de la section supérieure et la section moyenne, destiné au transfert de l'agent d'absorption chargé, dans cette dernière on dispose une conduite de R 12 avec un appareil de chauffage. Dans la section moyenne en plus, et-en dessous de l'embouchure du conduit de R 12 et en-dessous de la zone d'échange de matière on dispose un appareil de chauffage. Chaque partie supérieure de section inférieure comporte un appareil de refroidissement (condenseur à reflux), et au-dessus de l'extrémité inférieure de cette section, un appareil de chauffe, et chaque colonne d'absorption est pourvue d'organes pour la mise en circulation de l'agent d'absorption toujours depuis l'extrémité inférieure de la section inférieure vers la tête de la section supérieure, ces moyens comportant toujours une pompe et au moins un échangeur thermique.

Selon un mode de réalisation avantageux du dispositif, l'échangeur thermique est relié à la conduite de R12. Les organes de mise en circulation de l'agent d'absorption sont en liaison avec un réservoir à R 12.

Pour éviter une accumulation accidentelle des impuretés dans le R 12, à partir des gaz de rejet ou de gaz d'alimentation, on dispose, entre les sections inférieures un dispositif d'épuration de R 12 en liaison avec le réservoir.

Le procédé selon l'invention est généralement utilisable pour des gaz de rejet produits par la décomposition de matières combustibles nucléaires oxydées. Il peut cependant être également appliqué à des gaz plus riches en N_2O , comme il s'en forme par exemple lors de la décomposition de matières combustibles métalliques. A cet effet, seules les conditions du procédé doivent être légèrement modifiées. Plus la pression partielle du N_2O est faible dans le gaz de rejet, plus on peut abaisser la température de travail de la section supérieure de la première colonne d'absorption. Un autre avantage du procédé selon l'invention est à voir en ce que l'absorption sélective dans le R 12 est relativement peu sensible aux impuretés, et qu'en raison des conditions du

procédé, la sensibilité aux irrégularités dans le déroulement du procédé est réduite. Comme on refroidit les gaz de rejet avant leur pénétration dans l'absorbeur, les quantités de gaz séparables par congélation sont réduites au point qu'on pourra
5 envisager des cycles de dégivrage de 100 heures ou plus. Les incidents survenant au cours de l'opération d'absorption peuvent être corrigés en raccourcissant la durée des cycles, ce qui entraîne une redondance dite "Online" supplémentaire.

L'invention sera mieux comprise à
10 l'aide de la description d'un exemple et de la figure jointe.

La figure est une représentation schématique d'un système de colonnes selon l'invention, destiné à la mise en oeuvre du procédé selon l'invention.

Pour réaliser l'essai, on a utilisé
15 un système de colonnes à l'échelle du laboratoire. A titre de préparation, on condense d'abord dans un réservoir à R 12 30, une réserve de 4 litre de R 12 commercial, et à des températures inférieures de quelques degrés à la température d'ébullition normale, on le purifie en le faisant circuler pendant environ
20 une journée sur un tamis moléculaire (non représenté sur la figure). Dans les colonnes d'absorption (laveurs à gaz rares) 1 et 2, purifiées par rinçage à l'azote et pré-refroidies, on introduit la réserve, préalablement épurée, qui est pour chacune exactement de 2 litres de R 12. Les pompes de recirculation 47
25 et 57 (on utilise des pompes à roues dentées à couplage magnétique) sont réglées, au moyen de rotamètres (non représentés), à un écoulement, ou vitesse de circulation, de 4 litres par heure. Cette valeur garantit encore un écart suffisant avec le point de débordement des colonnes. Ensuite on met en service les
30 échangeurs thermiques 8, 9, les dispositifs de chauffage 43, 53, 49, 59, 45, 55, et les dispositifs de refroidissement 6, 7, 38, 39, 44 et 54 (le dispositif de refroidissement 62 était bien entendu en service depuis le départ), et on ajuste la vitesse de circulation jusqu'à ce que s'établisse l'équilibre thermique
35 souhaité et ensuite, on ne le modifie plus durant l'essai. Les écarts observés à cette occasion sur les rotamètres sont de $\pm$ 0,5 l par heure. La capacité de chauffage électrique des dispositifs de chauffage dans les sections moyennes 12, 22, c'est-à-dire dans la zone de fractionnement, et dans les sections
40 inférieures 13, 23 des colonnes, c'est-à-dire dans la zone de

dégazage, est calculée d'après le débit de circulation et d'après la chaleur d'évaporation connue de R 12, en tenant compte des pertes par isolation (l'isolation des colonnes n'était pas optimale, on a utilisé de 6 à 16 cm de mousse rigide de polyuréthane comme enveloppe), et réglée au moyen d'un watt-mètre non représenté, ainsi que réajustée au cours d'un essai subséquent avec charge de gaz (mise en oeuvre du procédé selon l'invention) suivant la composition établie par chromatographie en phase gazeuse des produits bruts séparés xénon et krypton et du gaz épuré.

Au lieu d'un véritable gaz de rejet 3, on a utilisé un gaz d'alimentation 31 simulé, qui était constitué une fois de ce qu'on appelle de l'air synthétique (air sans CO_2) et une autre fois, d'air ambiant contenant du CO_2 , que l'on a mélangé à des quantités variées de xénon, krypton ou N_2O . La mesure de l'écoulement s'effectuait pour chaque composant gazeux, séparément avec un rotamètre non représenté. La précision de l'écoulement total était d'environ $\pm 5\%$. L'écoulement total du gaz d'alimentation était de 120 litres normaux par heure, et contenait au maximum 3 % en vol. de xénon, 3 % en vol. de krypton, 3 % en vol. de N_2O et maximum 350 Vpm de CO_2 . Les gaz rares, le N_2O et le CO_2 (air ambiant) ont été introduits en premier, après quoi l'installation a été réglée au moyen d'air synthétique de façon à maintenir constantes les conditions de travail. Avant de pénétrer dans le laveur de xéon 1, le gaz d'alimentation 31 a été refroidi dans un condenseur à serpentín 6 à -90°C , d'éliminer les impuretés séparables par congélation. Après cela on a introduit le gaz d'alimentation 31 au point 14 dans la partie inférieure 15 de l'absorbeur 11 et l'a mis en contact à contre-courant avec l'agent d'absorption 4 s'écoulant vers le bas, dans l'absorbeur. Le liquide 41 chargé maintenant principalement de xénon N_2O et CO_2 , est soutiré de la colonne 1 à l'extrémité inférieure de l'absorbeur, et il est évacué par un conduit à R 12 42 qui, était conçu pour cet essai sous la forme d'un siphon et contenait, dans sa partie montante, l'échangeur thermique 8 et un dispositif de chauffage 43, puis il est ré-introduit dans le fractionneur 12 au point 48. La température moyenne dans l'absorbeur était située aux environs de $-80 \pm 6^\circ\text{C}$. Par suite du réchauffement du R 12 chargé, dans l'échangeur thermique 8 et dans le dispositif de chauffage 43, ainsi que par suite de la

capacité de chauffage de l'appareil de chauffage 49 en-dessous de la garniture 40 dans le fractionneur, la température moyenne est montée dans le fractionneur 12 à $-30^{\circ} \pm 1^{\circ} \text{C}$. La capacité de chauffage du dispositif 49 a été réglée de telle façon, qu'il s'évapore du R 12, un taux d'ébullition net de $3 \pm 1 \%$ du flux de circulation du R 12 et que les quantités résiduelles de Kr, N_2 et O_2 soient désorbées du R 12 chargés et séparées. Pratiquement la totalité du krypton, du N_2 et du O_2 a été ainsi transférée de la colonne d'absorption 1, par le conduit de gaz 34, dans la colonne d'absorption 2, qui constitue le laveur de krypton. Le R 12 qui n'est plus chargé que de xéon, N_2O et CO_2 est également transféré, à l'extrémité inférieure du fractionneur 12, à l'aide d'un siphon 16, dans le dégazeur 13, et là, il est mis en contact à contre-courant avec la vapeur de R 12, qui a été obtenue à l'aide d'un dispositif de chauffage 45 avec un taux d'ébullition net de $15 \pm 2 \%$ du flux de circulation du R 12, à l'intérieur de la partie garnie du dégazeur. La vapeur de R 12 a "strippé" (enlevé) le Xe, le N_2O et le CO_2 du liquide, c'est-à-dire le gaz a été désorbé, refroidi à la partie supérieure 17 du dégazeur 13 à l'aide d'un dispositif de refroidissement 44, et envoyé du laveur de xéon 1 au point 18 en tête du dégazeur 13.

La purification du xéon peut s'effectuer de manière connue, au moyen de séparation par congélation des quantités secondaires de CO_2 et N_2O . Le CO_2 peut être également éliminé par lavage avec une solution de NaOH jusqu'à une concentration bien inférieure à 1 vpm dans le xéon.

Le R 12 obtenu à l'extrémité inférieure 19 du dégazeur 13 est remis dans le circuit par une pompe 47 et par le conduit 46, en passant par l'échangeur thermique 8 et le refroidisseur 38, à l'extrémité supérieure 10 de l'absorbeur, et réutilisé.

Afin d'atteindre un fonctionnement conforme aux conditions admises du laveur de krypton 2 ayant les mêmes dimensions, à la température de l'absorbeur réglée à -85°C , on ne peut amener du laveur de xéon 1 qu'environ 20 à 25 % du gaz débarrassé du xéon, de N_2O et de CO_2 . On ne doit attribuer ce fait qu'à la faiblesse des dimensions du dispositif de laboratoire et il n'est pas spécifique au procédé. En effet, toute la quantité de gaz a pu être obtenue simplement soit par

un abaissement approprié de la température de l'absorbeur dans le laveur de krypton 2, soit en agrandissant la colonne 2 et par suite en augmentant l'écoulement et la capacité de chauffe.

Le gaz d'alimentation 32 du laveur de krypton 2 a été introduit, après refroidissement à $-85 \pm 5^\circ \text{C}$ dans le refroidisseur 7, au point 24, dans la partie inférieure 25 de l'absorbeur 21 et amené à contre-courant dans l'absorbeur garni, par rapport à l'agent d'absorption 5, le krypton et une faible quantité de N_2 et O_2 étant alors absorbés. En tête de l'absorbeur 21, le gaz purifié 33 (gaz pur) a été évacué et a pu être conduit à la cheminée (non représentée). Le liquide d'absorption chargé 51 a été évacué de la partie inférieure 25 de l'absorbeur 21 et introduit dans le fractionneur 22, à l'aide d'un conduit 52 ayant dans le cas présent la forme d'un siphon, et comportant, dans sa partie montante, un échangeur thermique 9 et un dispositif de chauffage 53, au point 58 de ce fractionneur 22. La séparation des restes N_2 et O_2 du krypton s'est effectuée par la vapeur de R 12, qui a été obtenue par le dispositif de chauffage 59 en-dessous de la garniture 50 du fractionneur. L'absorption du krypton par le R 12 s'est maintenu, et celui-ci a été transporté, à l'aide d'un siphon 26, de la partie inférieure du fractionneur 22 dans le dégazeur 23. En fonctionnement selon les prescriptions on a obtenu un taux d'ébullition net de $0,9 \pm 0,05 \%$ du courant de circulation de R 12 dans le fractionneur 22. Pour la désorption et l'obtention de krypton, on a obtenu, à l'aide du dispositif de chauffage 55 dans la partie inférieure du dégazeur 23 garni, la vapeur de R 12, avec un taux d'ébullition net de $6 \pm 2 \%$ du courant de circulation. La vapeur de R 12 a "strippé" (enlevé) le krypton du liquide qui est sorti après refroidissement dans le dispositif 24, dans la partie supérieure 27 du dégazeur 23 pratiquement pur, au point 28 en tête du dégazeur.

Les écarts standards donnés sont conditionnés par la correction des capacités de chauffe brutes établies d'après les watt-mètres (non représentés) le transfert de chaleur s'effectuant selon l'expérience avec peu de précision à travers l'isolation. Entre autres, il fallait une période relativement longue pour établir l'équilibre des températures dans l'isolation.

Les conditions de travail et les résultats de l'essai sont rassemblés dans le tableau suivant :

Conditions de travail

Température moyenne en ° C { Absorbeur
Fractionneur
Dégazeur

Pression de travail

Courant de recirculation R-12 1/h
Courant de gaz d'alimentation Nl/h
Composition de gaz d'alimentation (grandeur de dosage)
Différence = Air atmosphérique

Xe
Kr
N₂O
CO₂

laveur de xénon (1) laveur de krypton (2)
- 80 ± 6 - 85 ± 5
- 30 ± 1 - 30 ± 1
- 30 ± 1 - 30 ± 1

745 mm Hg

4 ± 0.5 4 ± 0.5
120 ± 6 25 ± 3
3 Vol-%
3 Vol-%
3 Vol-%
350 vpm

Taux d'ébullition du courant de circulation { Fractionneur
Dégazeur

3 ± 1 0.9 ± 0.5
15 ± 2 6 ± 2

Construction des colonnes

Diamètre (Abs. Frac. Deg.)
Longueur (Abs. Frac. Deg.)
Garniture
Chauffage

diamètre intérieur 25 mm
2 x 450 mm avec diviseur arrière
2 x 2 mm fil métallique en V4A
Chauffage eau à fente annulaire, Chauffage électrique à résistance dans noyau interne
Type de refroidisseur : Liebig ou de refroidisseur à serpentín

2492271

Siphons
Réservoir de R-12

Résultats d'analyse 1)

Gaz pur (laveur de Xe)
Gaz brut (laveur de Kr)

Produit 3)

Différence d'aménée évacuation/entrée
munie de refroidisseur (62)

Xe	< 100 vpm	< 100 vpm
Kr	~ 3 Vol.-%	< 100 vpm
N ₂ O	< 100 vpm	< 100 vpm
CO ₂	< 1 vpm	< 1 vpm
R-12	~ 7 Vol.-%	~ 5 Vol.-%
Xe	93 Vol.-%	< 100 vpm
Kr	< 100 vpm	> 90 Vol.-%
N ₂ O	-	-
CO ₂	-	-
R-12	~ 7 Vol.-%	~ 4 Vol.-%

Il s'en suit un décofacteur (DF) de > 300 pour le Xe dans le laveur de xénon et un facteur de séparation xénon-Kr d'environ 104. Le laveur de Kr présente également pour le Kr un DF de > 300. On n'a pas observé d'incidents dus aux impuretés se séparant par congélation durant un fonctionnement de plus de 102h.

- 1) La prise d'échantillon s'est effectuée au moyen d'un appareil spécial dit "Gasmaüse", l'analyse par chromatographie en phase gazeuse n'a permis aucune séparation N₂/O₂. Une teneur occasionnelle en air du Xe produit devait provenir d'une fuite et on n'en a pas tenu compte dans l'établissement des valeurs moyennes.
- 2) Détermination par absorption dans un laveur alcalin.
- 3) Les analyses de produit n'ont été effectués lors de l'essai qu'en présence de Kr et de Xe

REVENDECATIONS

1.- Procédé pour séparer des gaz rares de fission xénon et krypton, des gaz de rejet d'installations nucléaires, en particulier des gaz de décomposition d'une installation de retraitement de matière combustible nucléaire et/ou de matière fissile irradiées, dans lequel les gaz de rejet préalablement épurés, largement ou presque complètement débarrassés des impuretés, notamment des aérosols, NO_x , CO_2 , vapeur d'eau, iode, RuO_4 , et ne contenant plus principalement que du Xe, Kr, N_2O , O_2 , N_2 ainsi que de faibles quantités (de l'ordre de quelques ppm) de CO_2 , ces gaz de rejet devant être :

- a) mis en contact, à contre-courant, avec du difluorodichlorométhane (Cl_2CF_2) (R 12) jouant le rôle d'agent d'absorption, au moyen de quoi le Xe, Kr, N_2O et CO_2 sont absorbés, ainsi que de faibles quantités de O_2 et N_2 sont co-absorbées, et ainsi éliminés des gaz de rejet,
- b) le fluide d'absorption est chauffé à la température d'ébullition du Cl_2CF_2 , afin d'effectuer la désorption des gaz absorbés, et une partie du liquide d'absorption s'évapore à cette occasion, les gaz rares de fission étant entraînés avec lui,
- c) les gaz rares de fission sont séparés des vapeurs de l'agent d'absorption par condensation de ce dernier, et
- d) le Cl_2CF_2 débarrassé des composants gazeux absorbés, et condensé à nouveau, est recyclé et réutilisé, procédé caractérisé en ce que :
- e) Xe et Kr sont absorbés à la pression normale ou à une pression inférieure à celle-ci, jusqu'à une limite inférieure qui puisse être réalisée par des moyens simples et de façon techniquement valable, et à une température correspondant au point d'ébullition sous la pression de fonctionnement et sont obtenus séparés l'un de l'autre ainsi que de nouveau désorbés.

2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que :

- f) les gaz de rejet (3) préalablement épurés, sont refroidis dans un refroidisseur (6) à une température inférieure à la température de fonctionnement la plus basse dans l'étape suivante d'absorption à contre-courant, mais cependant supérieure à la température de liquéfaction du N_2O ,

- g) le gaz de rejet refroidi est introduit comme gaz d'alimentation (31), en continu, dans une première colonne d'absorption (1) divisée en trois sections (11, 12, 13), et ce en un point (14) situé dans la partie inférieure (15) de la section supérieure (11), et il est conduit à contre-courant avec l'agent d'absorption Cl_2CF_2 (R12) s'écoulant du haut vers le bas sous l'effet de la gravité seule, le Xe, N_2O et CO_2 étant à cette occasion absorbés, le Kr, N_2 et O_2 étant coabsorbés, et transportés avec le R 12 (4) dans la section moyenne (12),
- h) le R 12 (41) chargé, pénétrant dans la section moyenne (12) est chauffé au point d'ébullition, ou presque, du R 12, et il n'est d'abord transformé en vapeur qu'une proportion de liquide pouvant produire dans la colonne un rapport d'écoulement volumique vapeur/liquide qui soit supérieur au coefficient de partage Kr (gaz) sur Kr (liquide) en mol/l sur mol/l, et qui soit inférieur au coefficient de répartition Xe (gaz) sur Xe (liquide) en mol/l sur mol/l, les gaz coabsorbés Kr, N_2 , O_2 étant reconduits (strippés ou enlevés) avec la vapeur de R 12, dans la section supérieure (11) et ainsi dans le gaz d'alimentation, le Kr, N_2 et O_2 étant, pendant la condensation produite par le refroidissement des vapeurs de R 12, désorbés et séparés de cet agent d'absorption,
- i) les quantités désorbées de Kr, N_2 et O_2 , avec le gaz d'alimentation (32) débarrassé du Xe, N_2O et CO_2 , sont conduits par la tête de la colonne d'absorption (1) dans une seconde colonne d'absorption (2), également divisée en trois sections (21, 22, 23), et plus précisément en un point (24) situé dans la partie inférieure (25) de la section supérieure (21), après refroidissement dans un refroidisseur (7), à une température qui correspond à celle du refroidisseur ou lui est inférieure, et sont amenées à contre-courant dans le R 12 (5) se trouvant à la même température, le Kr et de faibles quantités de N_2 et O_2 étant de nouveau absorbés,
- j) le R 12, encore chargé des seuls Xe, N_2O et CO_2 , traversant la section moyenne (12) de la première colonne d'absorption (1), par un siphon (16), est conduit dans la section inférieure (13) séparée, côté gaz, de la section moyenne, au moyen d'un apport de chaleur supplémentaire, une proportion de liquide pouvant produire dans la colonne un rapport d'écoulement en volume vapeur/liquide supérieur au coefficient de répartition du Xe

(gaz) au Xe (liquide), du N_2O (gaz) au N_2O (liquide) et du CO_2 (gaz) au CO_2 (liquide), toujours en mol/l sur mol/l, jusqu'à une valeur qui soit valable du point de vue énergétique, est transformée en vapeur; les gaz absorbés Xe, N_2O et CO_2 sont amenés avec la vapeur de R 12, sans accumulation, dans la partie supérieure (17) de la section inférieure (13), la vapeur de R 12 y est condensée par refroidissement, le Xe, N_2O et CO_2 étant désorbés de l'agent d'absorption et séparés, et finalement soutirés en continu en tête (18) de la section inférieure,

k) le R 12 chargé (51) pénétrant dans la section moyenne (22) de la deuxième colonne d'absorption (2), est chauffé à la température d'ébullition ou presque, et l'on transforme en vapeur une proportion de liquide pouvant produire dans la colonne un rapport d'écoulement en volume vapeur/liquide supérieur au coefficient de répartition Kr (gaz) sur Kr (liquide), en mol/l sur mol/l, et inférieur au coefficient de répartition O_2 (gaz) à O_2 (liquide) en mol/l sur mol/l, pratiquement toute la quantité de N_2 et O_2 étant reconduite avec la vapeur de R 12 dans la section supérieure (21) et ainsi dans le gaz de rejet épuré (33), et on désorbe pendant la condensation obtenue par refroidissement des vapeurs de R 12, N_2 et O_2 et les sépare de l'agent d'absorption pour les évacuer enfin avec le gaz de rejet épuré (33),

l) le R 12 qui n'est plus chargé que de Kr, et qui s'écoule par la section moyenne (22), est introduit, par un siphon (26), dans la section inférieure (23), séparée de la section moyenne du côté des gaz, de la deuxième colonne d'absorption (2); par apport supplémentaire de chaleur, on transforme en vapeur une proportion de liquide pouvant produire dans la colonne un rapport d'écoulement en volume vapeur/liquide supérieur au coefficient de répartition Kr (gaz) sur Kr (liquide) en mol/l sur mol/l, jusqu'à une valeur acceptable du point de vue énergétique; le Kr est amené avec la vapeur de R 12, sans accumulation, dans la partie supérieure (27) de la section inférieure (23) où il est désorbé et séparé de l'agent d'absorption pendant la condensation obtenue par refroidissement des vapeurs de R 12 et enfin on le prélève en tête (28) de la section inférieure de la colonne, en continu sous forme pure.

3.- Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le gaz de rejet (3) préalablement épuré, qui présente une température comprise environ entre - 30° C et - 60° C environ, est refroidi dans un refroidisseur (6) en fonction de la concentration du N_2O , qui est à considérer comme composant critique, à une température d'environ - 90° C (pour des concentrations relativement élevées en N_2O) à environ - 125° C (pour 100 m³ de gaz de rejet/t d'uranium dans UO_2 , avec une solution de HNO_3 demi-concentré).

4.- Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le R 12 (4,5) passe chaque fois l'extrémité inférieure (19, 20) de la section inférieure (13, 23) des colonnes d'absorption (1, 2) à leur tête (10, 20), en traversant un échangeur thermique (8, 9).

5.- Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le R 12 chargé (41, 51) est toujours soutiré de la partie inférieure (15, 25) de la section supérieure des colonnes (11, 21) et amené en passant par un échangeur thermique (8, 9), au moyen d'une conduite de R 12 (42, 52), de nouveau à la section moyenne (12, 22).

6.- Système de colonnes pour la mise en oeuvre du procédé selon la revendication 1, comportant trois sections de colonne (section supérieure, moyenne et inférieure), munies chacune de garnitures permettant l'échange de matière dans la zone d'échange (par exemple plateaux, remplissage, etc), comportant aussi un évaporateur d'agent d'absorption, un dispositif de refroidissement placé en amont du système de colonnes, et des organes pour la recirculation de l'agent d'absorption, dispositif caractérisé en ce que :

- a) une première colonne d'absorption (1) est connectée par la tête au moyen d'une conduite de gaz (34) avec une seconde colonne d'absorption (2) conçue essentiellement de la même façon, un dispositif de refroidissement (17) étant intercalé entre elles,
- b) les colonnes d'absorption (1, 2) sont réalisées chacune avec une séparation au point de vue des gaz, au passage de la section moyenne (12, 22) à la section inférieure (13, 23), et munies chacune d'un siphon (16, 26) permettant l'écoulement des fluides liquides,
- c) On dispose chaque fois, entre la partie inférieure (15, 25)

- de la section supérieure (11, 21) et la section moyenne (12, 22) destiné au transfert de l'agent d'absorption (41, 51) chargé, dans cette dernière, on dispose une conduite de R 12 (42, 52) avec un appareil de chauffage (43, 53),
- 5 d) dans la section moyenne (12, 22), en plus, et en-dessous de l'embouchure du conduit de R 12 (48, 58), et en-dessous de la zone d'échange de matière (40, 50), on dispose un appareil de chauffage (49, 59),
- e) chaque partie supérieure (17, 27) de section inférieure
- 10 (13, 23) comporte un appareil de refroidissement (condenseur à reflux) (44, 54), et au-dessus de l'extrémité inférieure (19, 29) de cette section, un appareil de chauffage (45, 55), et
- f) chaque colonne d'absorption (1, 2) est pourvue d'organes (46; 56) pour la mise en circulation de l'agent d'absorption,
- 15 toujours depuis l'extrémité inférieure (19, 29) de la section inférieure (13, 23) vers la tête (10, 20) de la section supérieure (11, 21), ces moyens comportant toujours une pompe (47, 57) et au moins un échangeur thermique (8, 9).

- 7.- Système de colonnes selon la
- 20 revendication 6, caractérisé en ce que l'échangeur thermique (8, 9) est relié à la conduite de R 12 (42, 52).

- 8.- Système de colonnes selon la
- revendication 6, caractérisé en ce que les organes (46, 56) de mise en circulation de l'agent d'absorption sont en liaison
- 25 avec un réservoir à R 12 (30).

- 9.- Système de colonnes selon les
- revendications 6 et 8, caractérisé en ce que, pour éviter une accumulation accidentelle des impuretés dans le R 12, à partir des gaz de rejet (3) ou du gaz d'alimentation (31), on dispose
- 30 entre les sections inférieures (13, 23), un dispositif d'épuration de R 12 (60) en liaison avec le réservoir (30).

